

PHOTOSENSITIVE RESIN, RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PATTERNING

Publication number: JP2002179795

Publication date: 2002-06-26

Inventor: YAHAGI AKIRA

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- International: **G03F7/004; C08G77/12; C08K5/00; C08L101/12;**
G03F7/075; G03F7/11; H01L21/027; G03F7/004;
C08G77/00; C08K5/00; C08L101/00; G03F7/075;
G03F7/11; H01L21/02; (IPC1-7): C08G77/12;
C08K5/00; C08L101/12; G03F7/004; G03F7/075;
G03F7/11; H01L21/027

- European:

Application number: JP20000379991 20001214

Priority number(s): JP20000379991 20001214

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002179795

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist composition having high transmittance of vacuum UV rays and exhibiting excellent resolving power. **SOLUTION:** This photosensitive resin is obtained from a resin as a precursor obtained by hydrolyzing a compound expressed by formula: H-SiX₃ (where X denotes a halogen atom other than fluorine). Alternatively, the photosensitive resin is obtained from a resin as a precursor obtained by hydrolyzing compounds expressed by formulae: H-SiX₃ and: F-SiX₃ (where X denotes the same as above defined) wherein a ratio of mol number of: H-SiX₃ to mol number of: F-SiX₃ referred to as a:b is 4 or larger. The resist composition for photolithography by vacuum UV rays having negative-type photosensitivity comprises the photosensitive resin expressed by: H-SiX₃ or: F-SiX₃ and an alkali soluble resin having a functional group cross-linkable by vacuum UV rays.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179795

(P2002-179795A)

(43)公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 G 77/12

C 08 K 5/00

C 08 L 101/12

G 03 F 7/004

7/075

識別記号

F I

テ-7コ-ト⁷(参考)

2 H 0 2 6

4 J 0 0 2

4 J 0 3 6

C 08 G 77/12

C 08 K 5/00

C 08 L 101/12

G 03 F 7/004

7/075

5 0 1

5 1 1

5 0 1

5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-379991(P2000-379991)

(22)出願日

平成12年12月14日 (2000.12.14)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 矢作 公

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂、レジスト組成物およびパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 真空紫外光に対して高い透過率を有し、優れた
解像性を発揮できるレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 [1]下記式(1)で示される化合物を加
水分解することにより得られる樹脂を前駆体として得ら
れる感光性樹脂。

H-SiX₃ (1)

(式中、Xはフッ素以外のハロゲン原子を示す。)

[2]下記式(1)および(2)で示される化合物を加
水分解することにより得られ、(1)のモル数と(2)
のモル数との比をa:bとしたときに、a:bの値が4
以上である樹脂を前駆体として得られる感光性樹脂。

H-SiX₃ (1)

(式中、Xは前記の定義と同じである。)

F-SiX₃ (2)

(式中、Xは前記の定義と同じである。)

[3]前記の[1]または[2]記載の感光性樹脂およ
び真空紫外光により架橋する官能基を持つアルカリ可溶
性樹脂を含有し、ネガ型感光性を有する真空紫外光を用
いる光リソグラフィー用レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で示される化合物を加水分解することにより得られる重量平均分子量が1000～5000である樹脂を前駆体として得られることを特徴とする感光性樹脂。



(式中、Xはフッ素以外のハロゲン原子を示す。)

【請求項2】下記式(1)および(2)で示される化合物を加水分解することにより得られ、(1)のモル数と(2)のモル数との比をa:bとしたときに、a:bの値が4以上であり、重量平均分子量が1000～5000である樹脂を前駆体として得られることを特徴とする感光性樹脂。



(式中、Xは前記の定義と同じである。)



(式中、Xは前記の定義と同じである。)

【請求項3】請求項1または2に記載の前駆体に、光分解基、感光性架橋基、感光性化合物の作用により現像液への溶解性が変化する基、または感光性化合物の作用により架橋剤と反応する基を導入して得られることを特徴とする請求項1または2に記載の感光性樹脂。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂を含有することを特徴とする真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物。

【請求項5】請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂および真空紫外光により架橋する官能基を持つアルカリ可溶性樹脂を含有し、ネガ型感光性を有することを特徴とする真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物。

【請求項6】請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂の構造中にアルカリ可溶性基および感光性架橋基を含有し、ネガ型感光性を有することを特徴とする真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物。

【請求項7】アルカリ可溶性基がフェノール基またはカルボキシル基であり、感光性架橋基がクロロメチルフェニル基、ビニル基またはアリル基であることを特徴とする請求項6記載の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物。

【請求項8】真空紫外光により酸を発生する化合物、アルカリ可溶性樹脂および酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物をさらに含有し、化学增幅ネガ型感光性を有することを特徴とする請求項6に記載の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物。

【請求項9】真空紫外光により酸を発生する化合物、および酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解速度が増加する官能基を有する化合物をさらに含有し、化学增幅ポジ型感光性を有する請求項4に記載の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物。

【請求項10】酸の作用により分解してアルカリ水溶液

に対する溶解速度が増加する官能基が、フェノール基もしくはカルボキシル基、またはこれらの基の水酸基の水素原子を酸の作用により解離する基で置換した基であることを特徴とする請求項9に記載の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物。

【請求項11】真空紫外光が157nmの波長を用いたF₂エキシマーレーザー光であることを特徴とする請求項4～11のいずれかに記載の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物。

【請求項12】請求項4～11のいずれかに記載の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物を基材の表面に塗布する工程と、得られたレジスト膜を真空紫外線により所望のパターンが得られるように選択的に露光する工程と、パターン露光後のレジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去する工程を有することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項13】段差のある基材の表面に平坦化機能を有するレジスト材料を塗布し、下層レジストを構成する工程と、請求項4～11のいずれかに記載の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物を該下層レジストの表面に塗布し、上層レジストを形成する工程と、得られた上層レジスト膜を真空紫外線により所望のパターンが得られるように選択的に露光する工程と、パターン露光後の上層レジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去する工程と、上層レジストにおいて形成されたレジストパターンを下層レジストに転写する工程を有することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外光、中でも真空紫外光（以下、VUV光ということがある）で露光することにより微細なレジストパターンを得ることができる感光性樹脂および該感光性樹脂を含有するレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体装置の高集積化に伴い、配線の微細化、多層化が進行している。高集積化の進んだ次世代の半導体装置の製造には、微細加工用のリソグラフィー技術としてVUV光が露光光源として検討され始めており、特にF₂エキシマーレーザー光である波長157nmの光を用いてリソグラフィを行うことが考えられている。しかしながら、このような光源の短波長化によって生じる問題としては、KrFエキシマーレーザー光やArFエキシマーレーザー光を用いるリソグラフィーに使うために提案されたレジスト材料は、通常157nmなどのVUV光に対して透過率が低く、高解像度を実現することができないことが挙げられる。

【0003】このような従来のレジスト材料では、157nmなどのVUV光に対して透過率が低いため、実際

に使用される膜厚では下部まで十分に光が透過しない。したがって、良好なパターン形成ができないため、半導体製造プロセスで用いることが困難となる問題を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような従来技術の問題点を解決し、F₂エキシマーレーザー光に代表されるVUV光に対して高い透過率を有し、優れた解像性を発揮できるレジスト組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を解決するために、鋭意検討した結果、特定の樹脂前駆体を用いて感光性樹脂を合成することにより目的を達成できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、〔1〕下記式(1)で示される化合物を加水分解することにより得られる重量平均分子量が1000～5000である樹脂を前駆体として得られる感光性樹脂に係るものである



(式中、Xはフッ素以外のハロゲン原子を示す。)

【0006】また、本発明は、〔2〕下記式(1)および(2)で示される化合物を加水分解することにより得られ、(1)のモル数と(2)のモル数との比をa:bとしたときに、a:bの値が4以上であり、重量平均分子量が1000～5000である樹脂を前駆体として得られる感光性樹脂に係るものである。



(式中、Xは前記の定義と同じである。)



(式中、Xは前記の定義と同じである。)

【0007】また、本発明は、〔3〕前記の〔1〕または〔2〕に記載の感光性樹脂を含有する真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物に係るものである。

【0008】また、本発明は、〔4〕前記の〔3〕に記載の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物を基材の表面に塗布する工程と、得られたレジスト膜を真空紫外線により所望のパターンが得られるように選択的に露光する工程と、パターン露光後のレジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去する工程を有するレジストパターンの形成方法に係るものである。

【0009】さらに、本発明は、〔5〕段差のある基材の表面に平坦化機能を有するレジスト材料を塗布し、下層レジストを構成する工程と、前記の〔3〕に記載の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物を該下層レジストの表面に塗布し、上層レジストを形成する工程と、得られた上層レジスト膜を真空紫外線により所望のパターンが得られるように選択的に露光する工程

と、パターン露光後の上層レジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去する工程と、上層レジストにおいて形成されたレジストパターンを下層レジストに転写する工程を有するレジストパターンの形成方法に係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の感光性樹脂の前駆体は、前記式(1)で示される化合物、または前記式(1)で示される化合物および式(2)で示される化合物を加水分解することにより得られ、重量平均分子量が1000～50000の樹脂である。具体的には、該前駆体は、特開平6-306175号公報に記載された方法等に従って容易に製造することができる。本発明においては、(1)のモル数と(2)のモル数との比をa:bとしたときに、a:bの値は4以上である。a:bの値が、4未満では隣接するフッ素と水素間での縮合反応が進行しやすく、分子量増加、ゲル化が起きやすく、前駆体の安定性が悪いため好ましくない。

【0011】前記の前駆体に、光分解基、感光性架橋基、感光性化合物の作用により現像液への溶解性が変化する基、または感光性化合物の作用により架橋剤と反応する基を導入することにより、好適な感光性樹脂が得られる。上記前駆体にこれらの基を導入する方法としては、遷移金属触媒を用いたヒドロシリル化等が挙げられる。(ザ ケミストリー オブ オルガノシリコン コンパウンズ、1476頁)。前記の官能基を含有する化合物としては、例えば、クロロメチルスチレン、クロロメチルフェニルアセチレン、ビニル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸ターシャリーブチルエステル、アクリル酸ターシャリーブチルエステル、メタクリル酸ターシャリーブチルエステル、ターシャリーブチキシスチレン、トリメチルシリルオキシスチレン、オイゲノール、トリメチルシリルオキシオイゲノール等を挙げることができる。遷移金属触媒としては、塩化白金酸、トリス(トリフェニルホスфин)クロロロジウム、ビス(1、3-ジビニル-1、1、3、3-テトラメチルジシロキサン)白金(0)等を挙げができる。

【0012】本発明の感光性樹脂を含有するレジスト組成物は、ネガ型用、ポジ型用のいずれとしても好適に用いることができる。また非化学增幅型レジスト用、化学增幅型レジスト用のいずれとしても好適に用いることができる。

【0013】本発明の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物としては、本発明の感光性樹脂および真空紫外光により架橋する官能基を持つアルカリ可溶性樹脂を含有し、ネガ型感光性を有する組成物が挙げられる。

【0014】非化学增幅ネガ型感光性のレジスト組成物

として用いる場合、本発明の感光性樹脂に真空紫外光により架橋する官能基を含有させることが好ましい。具体的には、本発明の感光性樹脂の構造中にアルカリ可溶性基および感光性架橋基を含有させることが好ましく、該感光性樹脂の構造中にアルカリ可溶性基として、例えばフェノール基またはカルボキシル基などを導入し、感光性架橋基として、例えばクロロメチルフェニル基、ビニル基、またはアリル基などを導入することが好ましい。

【0015】また、化学增幅ネガ型感光性のレジスト組成物として用いる場合、真空紫外光により酸を発生する化合物、アルカリ可溶性樹脂および酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物を、本発明の感光性樹脂の他にさらに含有させることが好ましい。また、該レジスト組成物として用いる場合、真空紫外光により酸を発生する化合物、アルカリ可溶性官能基と酸の作用により重合する官能基とを有する化合物を、本発明の感光性樹脂の他にさらに含有させることが好ましい。具体的には真空紫外光により酸を発生する化合物として、特開平11-202495号公報記載の化合物等を挙げることができる。また、アルカリ可溶性樹脂であり、かつ酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂を架橋する化合物として、メラミン誘導体、尿素誘導体等を挙げることができる。さらに、アルカリ可溶性官能基および酸の作用によりアルカリ可溶性官能基を架橋させる化合物としても、メラミン誘導体、尿素誘導体等を挙げることができる。メラミン誘導体としては、例えばメチロール化メラミン、メトキシメチロール化メラミン等を挙げができる。尿素誘導体としては、例えばジメチル化メチロール尿素、1,3-ビス(メトキシメチル)エチレンユリア、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-4,5-ビス(ヒドロキシ)エチレンユリア、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-テトラヒドロ-2(1H)ピリミジノン、ジメチロールウロン、1,3,4,6-テトラキス(ヒドロキシメチル)グリコールウリル、1,3,4,6-テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル等を挙げができる。また、アルカリ可溶性官能基と酸の作用により重合する官能基とを有する化合物として、グリシル基等のエポキシ基およびオキセタン基等を有する化合物を挙げができる。

【0016】また、化学增幅ポジ型感光性のレジスト組成物として用いる場合、真空紫外光により酸を発生する化合物、および酸の作用により分解しアルカリ水溶液に対する溶解速度が増加する官能基を有する化合物を、本発明の感光性樹脂の他にさらに含有させることが好ましい。具体的には真空紫外光により酸を発生する化合物として、特開平11-202495号公報記載の化合物等を挙げができる。また、酸の作用により分解しアルカリ水溶液に対する溶解速度が増加する官能基を有する化合物としては、例えばフェノール基やカルボキシル基などや、それらアルカリ可溶性基の水素原子を酸の作

用により解離する基で置換した基を有する化合物を挙げることができる。ここで用いられる置換基としては、t-ブロキシカルボニル基、t-ブロキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、プロピルオキシエチル基、t-ブチル基などを挙げができる。

【0017】本発明の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物は、真空紫外光が157 nmの波長を用いたF₂エキシマーレーザー光であることが特に好ましい。特に、本発明の真空紫外光を用いる光リソグラフィー用レジスト組成物は、多層構造レジスト法において、上層レジストとして用いられることが好ましい。

【0018】次に、本発明のレジストパターンの形成方法について説明する。本発明のレジストパターンの形成方法は、本発明のレジスト組成物を基材の表面に塗布する工程と、得られたレジスト膜を真空紫外線により所望のパターンが得られるように選択的に露光する工程と、パターン露光後のレジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去する工程を有することを特徴とする。該レジスト材料を基材の表面に塗布する方法として、バーコーターもしくはスピンドルコーターを用いて塗布する方法が挙げられる。また、得られたレジスト膜を真空紫外線により所望のパターンが得られるように選択的に露光する方法として、マスクを用いる方法が挙げられる。さらに、パターン露光後のレジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去する方法として、パターン露光後のレジスト膜を有機溶媒もしくはテトラメチルハイドロキサイド水溶液のようなアルカリ性水溶液で処理して未露光域のレジスト材料を溶解除去する方法が挙げられる。

【0019】また、本発明のレジストパターンの形成方法は、段差のある基材の表面に平坦化機能を有するレジスト材料を塗布し、下層レジストを構成する工程と、本発明のレジスト組成物を該下層レジストの表面に塗布し、上層レジストを形成する工程と、得られた上層レジスト膜を真空紫外線により所望のパターンが得られるよう選択的に露光する工程と、パターン露光後の上層レジスト膜を現像して未露光域のレジスト材料を溶解除去する工程と、上層レジストにおいて形成されたレジストパターンを下層レジストに転写する工程を有することを特徴とし、本発明の感光性樹脂を含む組成物を該下層レジストの表面に塗布することが好ましい。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により、何ら限定されるものではない。

実施例1

三方コックを取り付けた三つ口フラスコに、フッ素含有水素シルセスキオキサンポリマーの20%メチルイソブチルケトン溶液(トリケミカル研究所製、フッ素含量2

0モル%) 5 g、テトラヒドロフラン40mL、白金(0)-1, 3-ジビニル-1, 1, 3、3-テトラメチルジシロキサン錯体キシレン溶液(アルドリッヂケミカル製)0.5mLを入れて攪拌した。この混合物にターシャリーブチルアクリレート1.58gを滴下し、16時間室温で反応を行った。その後トリメチルシラノール2.8g、ピリジン1.0gを入れ、7時間反応させた。多量のメチルイソブチルケトン(以下、MIBKと記すことがある)に溶解し、分液水洗した後、有機層を硫酸マグネシウムにより脱水した。ロータリーエバボレーターでイソブチルケトンを留去することにより重量平均分子量14400、分散度2.9の目的のポリマーを得た。

分子量と分散度は、単分散ポリスチレンを標準物質として用い、東ソー社製高速GPCで測定した。

【0021】このポリマーのMIBK溶液をMgF₂基板に回転塗布し、110°Cで60秒ペークして試料を調製した。得られたポリマーの透過率は157nmで38%(いずれも膜厚0.1μm換算)であった。

【0022】

【発明の効果】本発明のレジスト組成物は、VUVなどの紫外光による微細加工に有用である。特にF₂エキシマレーザーの露光波長において、良好なプロファイルを有した微細なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁷
G 03 F 7/11
H 01 L 21/027

識別記号
502

F I
G 03 F 7/11
H 01 L 21/30

(参考)

502
502R

F ターム(参考) 2H025 AC04 AC08 AD01 AD03 BC03
BC13 BC19 BC23 BC78 BC92
BE00 BE10 BG00 CB33 CB41
CB42 CB55 CC17 DA40 FA17
4J002 CC16Y CC18Y CP04W CP08X
EL027 EL057 ET017 EU187
FD147 FD206 GP03
4J035 BA12 BA15 CA01M CA021
CA07M CA072 CA08M CA082
CA09M CA092 CA161 CA25M
FB01 LB16